

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002)

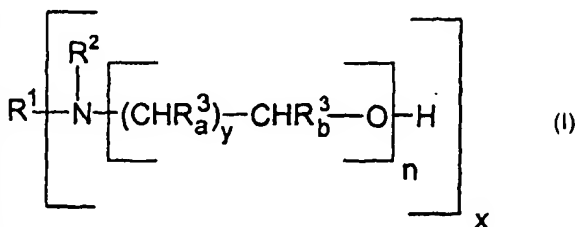
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/48249 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 5/00**
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/14290**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
5. Dezember 2001 (05.12.2001)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
100 61 935.5 13. Dezember 2000 (13.12.2000) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH** [DE/DE]; Chemiestrasse 22, 68623 Lampertheim (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRIEDRICH, Hans-Helmut** [DE/DE]; Am Rauhenstein 8, 64686 Lautertal-Gadernheim (DE). **KUHN, Karl-Josef** [DE/DE]; Nibelungenstrasse 774, 64686 Lautertal-Gadernheim (DE). **WEHNER, Wolfgang** [DE/DE]; Wetzbach 34, 64673 Zwingenberg (DE). **HOPFMANN, Thomas** [DE/DE]; Goethestrasse 5, 64653 Lorsch (DE).
- (74) Anwalt: **WIBBELMANN, Jobst; Wuesthoff & Wuesthoff**, Schweigerstrasse 2, 81541 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **STABILIZER SYSTEM FOR STABILIZING POLYMERS THAT CONTAIN HALOGEN**

(54) Bezeichnung: **STABILISATORSYSTEM ZUR STABILISIERUNG HALOGENHALTIGER POLYMERE**



(57) Abstract: The invention relates to stabilizer mixtures which are suited for stabilizing polymers that contain halogen, particularly PVC, whereby said mixtures contain: a) a perchlorate salt, and; b) an alkanolamine of formula (I) or a reaction product consisting of a monofunctional or polyfunctional epoxide and ammonia or of a monofunctional or polyfunctional dialkyl (aryl)amine or monoalkyl (aryl)amine.

(57) Zusammenfassung: Es werden Stabilisatormischungen beschrieben, enthaltend mindestens: a) ein Perchlorat-Salz und b) ein Alkanolamin der Formel (I) oder ein Umsetzungsprodukt aus einem mono- oder polyfunktionellen Epoxid und Ammoniak oder einem mono- oder polyfunktionellen Dialkyl (Aryl)- oder Monoalkyl (Aryl)amin, die sich zum Stabilisieren von halogenhaltigen Polymeren, insbesondere PVC, eignen.

WO 02/48249 A2

5 Stabilisatorsystem zur Stabilisierung halogenhaltiger
 Polymere

Die Erfindung betrifft Stabilisatormischungen umfassend
mindestens ein Perchlorat-Salz und ein Alkanolamin, die
10 sich zur Stabilisierung halogenhaltiger Polymere eignen.

Zum Beispiel kann PVC als halogenhaltiges Polymer durch
eine Reihe von Zusatzstoffen stabilisiert werden.

Verbindungen der Schwermetalle Blei, Barium und Cadmium
15 sind dafür besonders gut geeignet, sind jedoch heute aus
ökologischen Gründen oder wegen ihres Schwermetallgehalts
umstritten (vgl. "Kunststoffadditive", R. Gächter/H.
Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl. 1989, Seiten 303-311
(siehe auch 4. Auflage aus 2001) und "Kunststoff Handbuch
20 PVC", Band 2/1, W. Becker/D. Braun, Carl Hanser Verlag, 2.
Aufl., 1985, Seiten 531 - 538; sowie Kirk-Othmer:
"Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Ed., 1994, Vol.
12, Heat Stabilizers, S. 1071 - 1091).

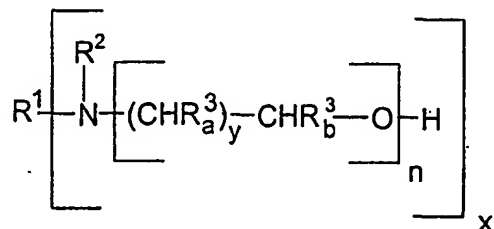
25 Man sucht daher weiter nach wirksamen Stabilisatoren und
Stabilisatormischungen, welche frei von Blei, Barium und
Cadmium sind.

Es wurde nun gefunden, daß sich Mischungen aus mindestens
30 einem Alkanolamin der allgemeinen Formel I und mindestens
einem Perchlorat-Salz, insbesondere (Erd)/Alkali-
Perchlorat, besonders gut zur Stabilisierung von
chlorhaltigen Polymeren, insbesondere PVC, eignen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Stabilisatormischungen, umfassend mindestens

- a) ein Perchlorat-Salz und
- b) ein Alkanolamin der Formel (I)

5



worin bedeuten

x = 1, 2 oder 3;

y = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

n = 1 - 10;

- 10 R^1, R^2 = unabhängig voneinander H, C_1 - C_{22} -Alkyl, $-[-(CHR_a^3)_y - CHR_b^3 - O-]_n - H$, $-[-(CHR_a^3)_y - CHR_b^3 - O-]_n - CO - R^4$, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{18} -Acyl, C_4 - C_8 -Cycloalkyl, welches in β -Stellung OH-substituiert sein kann, C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{10} -Alkaryl oder C_7 - C_{10} -Aralkyl, oder wenn x = 1, können R^1
- 15 und R^2 zusätzlich zusammen mit dem N einen geschlossenen 4-10 gliedrigen Ring aus Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 2 Heteroatomen bilden, oder wenn x = 2, kann R^1 zusätzlich für C_2 - C_{18} -Alkylen stehen, das an beiden β -Kohlenstoffatomen mit OH substituiert
- 20 und/oder durch 1 oder mehrere O-Atome und/oder 1 oder mehrere NR^2 -Gruppen unterbrochen sein kann, oder für dihydroxysubstituiertes Tetrahydrodicyclopentadienyl, dihydroxysubstituiertes Ethylcyclohexanylen, dihydroxysubstituiertes 4,4'-(Bisphenol-A-
- 25 dipropylether)nylen, Isophoronylen, Dimethylcyclohexanylen, Dicyclohexylmethanylen oder 3,3'-Dimethyldicyclohexylmethanylen stehen, und wenn x = 3, kann R^1 zusätzlich für trihydroxysubstituiertes (Tri-N-propylisocyanurat)triyl stehen;

R^3_a, R^3_b = unabhängig voneinander C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_6 - C_{10} -Aryl, H oder CH_2-X-R^5 , wobei $X = O, S, -O-CO-$ oder $-CO-O-$;

$R^4 = C_1$ - C_{18} -Alkyl/Alkenyl oder Phenyl; und

5 $R^5 = H, C_1$ - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl oder C_6 - C_{10} -Aryl.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Stabilisatormischungen, umfassend mindestens

- a) ein Perchlorat-Salz und
10 b) ein Umsetzungsprodukt aus einem mono- oder polyfunktionellen Epoxid und Ammoniak oder einem mono- oder polyfunktionellen Dialkyl(Aryl)- oder Monoalkyl(Aryl)amin.

15 Bei den Alkanolaminen der allgemeinen Formel (I) handelt es sich z.B. um Verbindungen mit $R^1, R^2 =$ Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyclohexyl, Octyl, Lauryl, Tetradecyl, Hexadecyl, Stearyl, Oleyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl, Hydroxyalkyl und $R^3 = H, \text{Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl.}$

20 Bevorzugt sind Alkanolamine mit $R^1 =$ Lauryl, Tetradecyl, Hexadecyl, Stearyl, Oleyl, wobei $R^2 =$ Hydroxyalkyl ist. Weiter können Ethoxylate und Propoxylate von Triethanol- und Triisopropanolamin sowie Fettaminen pflanzlicher oder tierischer Provenienz eingesetzt werden. Bevorzugt sind
25 Trialkanolamine und Mono-Alkyl-/Alkenyl-Dialkanolamine mit $R^3 = H$ oder Methyl und $y = 1$, insbesondere Fettamine, die zweifach mit Ethylen- oder Propylenoxid umgesetzt wurden. Weitere Verbindungen, die sehr gut geeignet sind, können der nachfolgenden Liste entnommen werden.

30 Methyl- oder Dimethylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Propyl- oder Dipropylamin zweifach oder einfach umgesetzt
35 mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Isopropyl- oder Diisopropylamin zweifach oder einfach
umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Butyl- oder Dibutylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit
5 Ethylen- oder Propylenoxid.

Isobutyl- oder Diisobutylamin zweifach oder einfach
umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

10 Pentyl- oder Dipentylamin zweifach oder einfach umgesetzt
mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Isopentyl- oder Diisopentylamin zweifach oder einfach
umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

15 Hexyl- oder Dihexylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit
Ethylen- oder Propylenoxid.

Isohexyl- oder Diisohexylamin zweifach oder einfach
20 umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Heptyl- oder Diheptylamin zweifach oder einfach umgesetzt
mit Ethylen- oder Propylenoxid.

25 Isoheptyl- oder Diisoheptylamin zweifach oder einfach
umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Octyl- oder Dioctylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit
Ethylen- oder Propylenoxid.

30 Isooctyl- oder Diisooctylamin zweifach oder einfach
umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Nonyl- oder Dinonylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit
35 Ethylen- oder Propylenoxid.

Isononyl- oder Diisononylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Decyl- oder Didecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit
5 Ethylen- oder Propylenoxid.

Isodecyl- oder Diisodecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

10 Undecyl- oder Diundecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Isoundecyl- oder Diisoundecylamin zweifach oder einfach
15 umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Dodecyl- oder Didodecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

20 Isododecyl- oder Diisododecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Tridecyl- oder Ditridecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

25 Isotridecyl- oder Diisotridecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Tetradecyl- oder Ditetradecylamin zweifach oder einfach
30 umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Hexadecyl- oder Dihexadecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

35 Octadecyl- oder Dioctadecylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Eicosyl- oder Dieicosylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

- 5 Docosyl- oder Didocosylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

N-Methylbutylamin umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

- 10 N-Ethylbutylamin umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Allyl- oder Diallylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

- 15 Crotyl- oder Dicrotylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

Octadecenyl- oder Dioctadecenylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

20

Benzyl- oder Dibenzylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

- 25 Cyclohexyl- oder Dicyclohexylamin zweifach oder einfach umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

N-Methylcyclohexylamin umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

- 30 N-Ethylcyclohexylamin umgesetzt mit Ethylen- oder Propylenoxid.

4-Vinyl-1-cyclohexen-diepoxyd zweifach umgesetzt mit Diethanol- bzw. Diisopropanolamin.

35

Dicyclopentadien-diepoxid zweifach umgesetzt mit Diethanol- bzw. Diisopropanolamin.

5 Bisphenol A-diglycidylether zweifach umgesetzt mit Diethanol- bzw. Diisopropanolamin.

Trisglycidylisocyanurat dreifach umgesetzt mit Diethanol- bzw. Diisopropanolamin.

10 Bevorzugt sind Trialkanolamine und Mono-Alkyl/Alkenyl-Dialkanolamine mit R^3_a, R^3_b unabhängig voneinander H oder Methyl und $y = 1$.

15 Es zeigte sich, dass sich Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit $y = 1-6$, d.h. mit bis zu 6 Methylengruppen zwischen der Aminogruppe und dem hydroxy-substituierten Kohlenstoffatom, zur Verwendung als PVC-Stabilisator in Kombination mit einem Perchlorat-Salz eignen.

20 Erfindungsgemäß können auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden mit $x = 2$, die also zwei Hydroxyalkylaminogruppen pro Molekül aufweisen. Beispiele dafür sind u.a. N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxy-1-propyl)ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)propylendiamin oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxy-1-propyl)propylendiamin und N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)hexamethylendiamin, wobei Vierfachumsetzungen von 1,6-Hexamethylen- oder 1,8-Octamethylendiamin bzw.

25 30 Neopentandiamin mit Ethylen- oder Propylenoxid bevorzugt sind oder analoge Umsetzungen von Bis-aminomethylcyclohexan, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan.

Erfindungsgemäß können auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden mit $x = 3$, die also drei Hydroxyalkylaminogruppen pro Molekül aufweisen. Ein Beispiel dafür ist ein Umsetzungsprodukt von

5 Trisglycidylisocyanurat mit Mono- oder Diethanolamin oder Mono- oder Dipropanolamin.

Die Alkanolamine der allgemeinen Formel (I) sind käufliche Chemikalien oder können nach bekannten Methoden durch N-

10 Alkylierung eines entsprechenden Amins oder Ammoniak hergestellt werden (vgl. Kirk-Othmer, Vol. 2, Alkanolamines).

Beispiele für die bevorzugten Alkanolamine der allgemeinen Formel (I) sind Tris(2-hydroxyethyl)amin, Tris(2-hydroxy-1-propyl)amin, Bis(2-hydroxyethyl)-2-hydroxy-1-propylamin, N-n-Butyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)amin, N,N-Bis(n-butyl)-N-(2-hydroxyethyl)amin, N-(3-n-Butyloxy-2-hydroxy-1-propyl)-N,N-bis(2-hydroxyethyl)amin, N-(1,3-dihydroxy-2-hydroxymethyl-2-propyl)-N,N-bis(2-hydroxyethyl)amin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-palmitylamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-oleylamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-stearylamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-stearylamin, N-(2-Hydroxyethyl)morpholin oder N-(2,3-dihydroxy-1-propyl)morpholin, Bis-hydroxyethylpiperazin oder Bis-hydroxyisopropylpiperazin und Umsetzungsprodukte von Glycidylethern mit mono-, di-Alkylamin oder Ammoniak sowie den davon abgeleiteten Alkanolaminen, wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, n-Propanolamin, i-Propanolamin,

20 25 30 n-Dipropanolamin oder i-Dipropanolamin.

Ganz besonders bevorzugt sind Additionsprodukte von Olefinoxiden wie Octen-, Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Octadecen-, Eicosen- und Docosenoxid sowie

35 Epoxystearylalkohol mit Diethanol- oder Diisopropanolamin.

- Diese Verbindungen mit β -ständiger OH-Funktion an beiden Enden einer längeren Alkylkette wie z. B. N-(2-Hydroxyhexadecyl)-diethanolamin, N-(2-Hydroxy-3-octyloxypropyl)diethanolamin, N-(2-Hydroxy-3-decyloxypropyl)diethanolamin, N-(2-Hydroxy-3-octyloxypropyl)diethanolamin und Bis-N-(2-Hydroxy-3-phenyloxypropyl)ethanolamin eignen sich besonders als Komponente in den erfindungsgemäßen Stabilisatorsystemen.
- 10 Die Aufzählung ist nur beispielhaft und erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

- Die Perchlorat-Salze sind dem Fachmann bekannt. Beispiele sind diejenigen der Formel $M(\text{ClO}_4)_n$, wobei M für Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce oder ein Hydrotalcitschichtgitterkation steht; n ist entsprechend der Wertigkeit von M 1, 2 oder 3 oder bei Vorliegen eines Hydrotalcitschichtgitterkations $0 < n \leq 1$.
- 20 Die Perchlorat-Salze können dabei in verschiedenen gängigen Darreichungsformen (Formulierungen) eingesetzt werden; z.B. als Salz oder als Lösung in Wasser oder einem organischen Solvens bzw. aufgezogen auf ein Trägermaterial wie PVC, Ca-Silikat, Zeolithe oder Hydrotalcite. Beispiele für
- 25 solche Perchlorat-Formulierungen sind auch z.B. Perchloratsalze, die mit Alkoholen (Polyolen, Cyclodextrinen) oder Ätheralkoholen bzw. Esteralkoholen oder Kronenether komplexiert oder gelöst sind. Weitere Ausführungsformen werden beschrieben in EP 0 394 547,
- 30 EP 0 457 471 und WO 94/24200.

Vorzugsweise werden Natrium/Kaliumperchlorat-Salze verwendet.

Die Verwendung von definierten Ethanolammonium-Perchlorat-Salzen zur Verhinderung von Verfärbungen von chlorhaltigem Harz ist aus JP-A 61-9451 bekannt. Es handelt sich dabei um Perchlorat-Salze mit Ammoniumsalz-Struktur, die durch

5 Zugabe von primären, sekundären oder tertiären Ethanolaminen zu einer Perchlorsäurelösung gewonnen werden können. Ammoniumperchlorat-Salze sind generell hitze- und schockempfindliche Verbindungen und bergen daher eine gewisse Explosionsgefahr, was sie für großtechnische

10 Anwendungen in der Kunststoffverarbeitung ungeeignet macht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Kombinationen der erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen mit mindestens einem anderen üblichen Additiv bzw. Stabilisator. Teil der

15 Erfindung sind somit Kombinationen der Stabilisatormischungen umfassend mindestens ein Perchlorat-Salz und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) mit mindestens einem anderen üblichen Additiv bzw. Stabilisator. Bevorzugt sind Phosphite, Polyole und

20 Disaccharidalkohole, Glycidylverbindungen, Hydrotalcite, Zeolithe (Alkali bzw. Erdalkalialumosilikate), Füllstoffe, Metallseifen, Alkali und Erdalkali-Verbindungen, Gleitmittel, Weichmacher, Pigmente, epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen,

25 Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, optische Aufheller und Treibmittel.

Besonders bevorzugt sind epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen, Polyole, Erdalkaliseifen,

30 Zeolithe, Hydrotalcite und Phosphite. Ganz besonders bevorzugt sind Phosphite, Phosphite in Kombination mit Polyolen, entwässerte Hydrotalcite sowie Zeolithe.

Mitumfasst sind auch die möglichen Reaktionsprodukte der eingesetzten Komponenten.

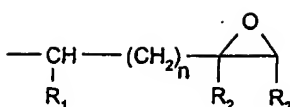
Bevorzugt sind auch Stabilisatormischungen, die zusätzlich
5 ein Enamin, ein Indol oder einen Harnstoff enthalten.
Beispiele für geeignete Verbindungen sind 1,4-Butandiol-
bis(β -aminocrotonat), Thiodiethylenglycol-bis(β -
aminocrotonat), 2-Phenylindol, 2-Phenyllaurylindol, N,N'-
Diphenylthioharnstoff. Weitere Beispiele sind in der
10 deutschen Patentanmeldung 101 07 329 des Anmelders
beschrieben.

Beispiele für solche zusätzlichen Komponenten sind weiter
unten aufgeführt und erläutert (vgl. "Handbook of PVC-
15 Formulating" von E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York
1993).

Polyole und Disaccharidalkohole

Als Verbindungen dieses Typs kommen beispielsweise in
20 Betracht:
Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit,
Trimethylolethan, Bistrimethylolpropan, Polyvinylalkohol,
Bistrimethylolethan, Trimethylolpropan, Zucker,
Zuckeralkohole. Bevorzugt sind davon die
25 Disaccharidalkohole.
Verwendung finden können auch Polyolsirupe, wie Sorbit-,
Mannit- und Maltitsirup.
Die Polyole können in einer Menge von beispielsweise 0,01
bis 20, zweckmäßig von 0,1 bis 20 und insbesondere von 0,1
30 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC,
angewandt werden.

Glycidylverbindungen

Sie enthalten die Glycidylgruppe $\text{---CH---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$  , wobei

- diese direkt an Kohlenstoff, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome gebunden ist, und worin entweder R_1 und R_3 beide Wasserstoff sind, R_2 Wasserstoff oder Methyl und $n = 0$ ist, oder worin R_1 und R_3 zusammen $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ oder $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ bedeuten, R_2 dann Wasserstoff und $n = 0$ oder 1 ist.

- Vorzugsweise finden Glycidylverbindungen mit zwei funktionellen Gruppen Verwendung. Es können aber auch prinzipiell Glycidylverbindungen mit einer, drei oder mehr funktionellen Gruppen eingesetzt werden.

Vorwiegend werden Diglycidylverbindungen mit aromatischen Gruppen eingesetzt.

- Die endständigen Epoxidverbindungen können in einer Menge von vorzugsweise mindestens 0,1 Teil, beispielsweise 0,1 bis 50, zweckmäßig 1 bis 30 und insbesondere 1 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

Hydrotalcite

- Die chemische Zusammensetzung dieser Verbindungen ist dem Fachmann bekannt, z. B. aus den Patentschriften DE 3 843 581, US 4,000,100, EP 0 062 813 und WO 93/20135.

Verbindungen aus der Reihe der Hydrotalcite können durch die folgende allgemeine Formel

- $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 (A^{b-})_{x/b} \cdot d H_2O$

beschrieben werden, wobei

M^{2+} = eines oder mehrere der Metalle aus der Gruppe Mg, Ca,

Sr, Zn oder Sn ist,

M^{3+} = Al, oder B ist,

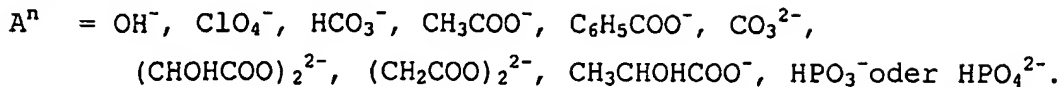
- A^n ein Anion mit der Valenz n darstellt,

b eine Zahl von 1 - 2 ist,

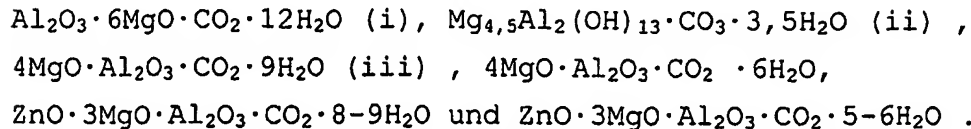
$0 < x \leq 0,5$ ist,

d eine Zahl von 0 - 20 ist.

Bevorzugt sind Verbindungen mit



5 Beispiele für Hydrotalcite sind



Ganz besonders bevorzugt sind die Typen Alkamizer 2,

10 Alkamizer P 93-2 (ex Kyowa) und L-CAM (Lithium-modifizierter Hydrotalcit, ex Fuji). Bevorzugt werden entwässerte Hydrotalcite eingesetzt.

Zeolithe (Alkali bzw. Erdalkalialumosilikate)

15 Sie können durch die folgende allgemeine Formel

$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ beschrieben werden, worin n die Ladung des Kations M;

M ein Element der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wie Li, Na, K, Mg, Ca, Sr oder Ba;

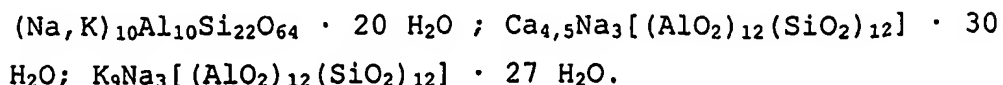
20 y : x eine Zahl von 0,8 bis 15, bevorzugt von 0,8 bis 1,2; und

w eine Zahl von 0 bis 300, bevorzugt von 0,5 bis 30, ist.

Beispiele für Zeolithe sind Natriumalumosilikate der Formeln

25 $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27 H_2O$ [Zeolith A], $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2 NaX \cdot 7,5 H_2O$, X= OH, Halogen, ClO_4 [Sodalith]; $Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24 H_2O$; $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24 H_2O$; $Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16 H_2O$; $Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16 H_2O$; $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384} \cdot 250 H_2O$ [Zeolith Y], $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384} \cdot 264 H_2O$ [Zeolith X];

30 oder die durch teilweisen bzw. vollständigen Austausch der Na-Atome durch Li-, K-, Mg-, Ca-, Sr- oder Zn-Atome darstellbaren Zeolithe wie



Ganz besonders bevorzugt sind Na-Zeolith A und Na-Zeolith P.

Die Hydrotalcite und/oder Zeolithe können in Mengen von beispielsweise 0,1 bis 20, zweckmäßig 0,1 bis 10 und
5 insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile halogenhaltiges Polymere, angewandt werden.

Füllstoffe

Füllstoffe wie beispielsweise Calciumcarbonat, Dolomit,
10 Wollastonit, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Silikate, China-Clay, Talk, Glasfasern, Glaskugeln, Holzmehl, Glimmer, Metalloxide, oder Metallhydroxide, Ruß, Graphit, Gesteinsmehl, Schwerspat, Glasfasern, Talk, Kaolin und Kreide verwandt. Bevorzugt ist Kreide (HANDBOOK OF PVC
15 FORMULATING E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, SS. 393 - 449) und Verstärkungsmittel (TASCHENBUCH der Kunststoffadditive, R. Gächter & H. Müller, Carl Hanser, 1990, S. 549 - 615).

Die Füllstoffe können in einer Menge von vorzugsweise
20 mindestens 1 Teil, beispielsweise 5 bis 200, zweckmäßig 5 bis 150 und insbesondere 5 bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

Metallseifen

25 Metallseifen sind in der Hauptsache Metallcarboxylate, bevorzugt längerkettiger Carbonsäuren. Geläufige Beispiele sind Stearate und Laurate, auch Oleate und Salze kürzerkettiger aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure,
30 Hexansäure, Sorbinsäure; Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Zitronensäure, Benzoessäure, Salicylsäure, Phthalsäuren, Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure.

- Als Metalle seien genannt: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce und Seltenerdmetalle. Oft verwendet man sogenannte synergistische Mischungen wie Barium/Zink-, Magnesium/Zink-, Calcium/Zink- oder Calcium/Magnesium/Zink-Stabilisatoren. Die Metallseifen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Eine Übersicht über gebräuchliche Metallseifen findet sich in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A16 (1985), S. 361 ff.).
- Die Metallseifen bzw. deren Mischungen können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,01 bis 8 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

15

Alkali und Erdalkali-Verbindungen

- Darunter versteht man vornehmlich die Carboxylate der oben beschriebenen Säuren, aber auch entsprechende Oxide bzw. Hydroxide oder Carbonate. Es kommen auch deren Gemische mit organischen Säuren in Frage. Beispiele sind LiOH, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, Sr(OH)₂, Al(OH)₃, CaCO₃ und MgCO₃ (auch basische Carbonate, wie beispielsweise Magnesia Alba und Huntit), sowie fettsaure Na- und K-Salze. Bei Erdalkali- und Zn-Carboxylaten können auch deren Addukte mit MO oder M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Sr oder Zn), sogenannte "overbased" Verbindungen, zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Stabilisatoren Alkali-, Erdalkali- und/oder Aluminiumcarboxylate eingesetzt.

30

Gleitmittel

Als Gleitmittel kommen beispielsweise in Betracht: Montanwachs, Fettsäureester, PE-Wachse, Amidwachse, Chlorparaffine, Glycerinester oder Erdalkaliseifen, ferner

Fettketone sowie Gleitmittel auf oder Kombinationen davon, wie in EP 0 259 783 aufgeführt. Bevorzugt ist Calciumstearat.

5 Weichmacher

Als organische Weichmacher kommen beispielsweise solche aus den folgenden Gruppen in Betracht:

- A) Phthalsäureester: wie bevorzugt Di-2-ethylhexyl-, Di-iso-nonyl- und Di-iso-decylphthalat, die auch unter den
10 gebräuchlichen Abkürzungen DOP (Diethylphthalat, Di-2-ethylhexyl-phthalat), DINP (Diisononylphthalat), DIDP (Diisodecylphthalat) bekannt sind.
- B) Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere Ester von Adipin-, Azelain- und Sebazinsäure: wie bevorzugt Di-2-
15 ethylhexyladipat und Di-iso-octyladipat.
- C) Trimellithsäureester, beispielsweise Tri-2-ethylhexyltrimellithat, Tri-iso-decyltrimellithat (Gemisch), Tri-iso-tridecyltrimellithat, Tri-iso-octyltrimellithat (Gemisch) sowie Tri-C₆-C₈-alkyl, Tri-C₆-
20 C₁₀-alkyl-, Tri-C₇-C₉-alkyl- und Tri-C₉-C₁₁-alkyl-trimellithate. Gebräuchliche Abkürzungen sind TOTM (Triethyltrimellitat, Tri-2-ethylhexyl-trimellitat), TIDTM (Triisodecyltrimellitat) und TITDTM (Triisotridecyl-
25 trimellitat).
- D) Epoxyweichmacher: In der Hauptsache sind das epoxidierte ungesättigte Fettsäuren wie z. B. epoxidiertes Sojabohnenöl.
- E) Polymerweichmacher: Die gebräuchlichsten
30 Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Polyesterweichmacher sind: Dicarbonsäuren wie Adipin-, Phthal-, Azelain- und Sebacinsäure; Diole wie 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol und Diethylenglykol.

- F) Phosphorsäureester: Eine Definition dieser Ester ist im vorstehend genannten "Taschenbuch der Kunststoffadditive" Kapitel 5.9.5, SS. 408 - 412, zu finden. Beispiele für solche Phosphorsäureester sind Tributylphosphat, Tri-2-ethylbutylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Trichlorethylphosphat, 2-Ethyl-hexyl-di-phenylphosphat, Kresyldiphenylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat und Trixylenylphosphat. Bevorzugt sind Tri-2-ethylhexyl-phosphat sowie Reofos® 50 und 95 (Ciba Spezialitätenchemie).
- G) Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Paraffine)
- H) Kohlenwasserstoffe
- I) Monoester, z. B. Butyloleat, Phenoxyethyloleat, Tetrahydrofurfuryloleat und Alkylsulfonsäureester.
- J) Glykolester, z. B. Diglykolbenzoate.

Eine Definition dieser Weichmacher und Beispiele für solche sind in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989, Kapitel 5.9.6, Seiten 412 - 415, sowie in "PVC Technology ", W. V. Titow, 4th. Ed., Elsevier Publ., 1984, Seiten 165 - 170 angegeben. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Weichmacher verwandt werden.

Die Weichmacher können in einer Menge von beispielsweise 5 bis 20 Gew.-Teilen, zweckmäßig 10 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden. Hart- bzw. Halbhart-PVC enthält bevorzugt bis zu 10 %, besonders bevorzugt bis zu 5 % oder keinen Weichmacher.

30 Pigmente

Geeignete Stoffe sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für anorganische Pigmente sind TiO₂, Pigmente auf Zirkonoxidbasis, BaSO₄, Zinkoxid (Zinkweiss) und Lithopone (Zinksulfid/Bariumsulfat), Ruß, Russ-Titandioxid-

Mischungen, Eisenoxidpigmente, Sb_2O_3 , $(\text{Ti}, \text{Ba}, \text{Sb})\text{O}_2$, Cr_2O_3 , Spinelle wie Kobaltblau und Kobaltgrün, $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$, Ultramarinblau. Organische Pigmente sind z. B. Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Perylen-
5 pigmente, Diketo-pyrrolöpyrrolpigmente und Anthrachinonpigmente. Bevorzugt ist TiO_2 auch in mikronisierter Form. Eine Definition und weitere Beschreibungen finden sich im "Handbook of PVC Formulating", E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York,
10 1993.

Phosphite

Organische Phosphite sind bekannte Co-Stabilisatoren für chlorhaltige Polymere. Beispiele sind Trioctyl-, Tridecyl-,
15 Tridodecyl-, Tritridecyl-, Tripentadecyl-, Trioleyl-, Tristearyl-, Triphenyl-, Trilauryl-, Trikresyl-, Tris-nonylphenyl-, Tris-2,4-t-butyl-phenyl- oder Tricyclohexylphosphit.

Weitere geeignete Phosphite sind verschieden gemischte
20 Aryl-dialkyl. bzw. Alkyl-diarylphosphite wie Phenyldioctyl-, Phenyldidecyl-, Phenyldidodecyl-, Phenylditridecyl-, Phenylditetradecyl-, Phenyldipentadecyl-, Octyldiphenyl-, Decyldiphenyl-, Undecyldiphenyl-, Dodecyldiphenyl-, Tridecyldiphenyl-, Tetradecyldiphenyl-, Pentadecyldiphenyl-,
25 , Oleyldiphenyl-, Stearyldiphenyl- und Dodecyl-bis-2,4-di-t-butylphenylphosphit.

Weiterhin können auch Phosphite verschiedener Di- bzw. Polyole vorteilhaft verwandt werden: z. B. Tetraphenyldipropylenglykoldiphosphit,
30 Poly(dipropylenglykol)phenylphosphit, Tetra-isodecyl-dipropylenglykoldiphosphit, Tris-dipropylenglykolphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-decyl-diphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-butoxyethoxy-ethyl-diphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-nonylphenyldiphosphit, Bis-

- nonylphenyl-di-trimethylolpropandiphosphit, Bis-2-butoxyethyl-di-trimethylolpropandiphosphit, Trishydroxyethylisocyanurat-hexadecyltriphosphit, Didecylpentaerythritdiphosphit,
- 5 Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Bis-2,4-di-tert-butylphenylpentaerythritdiphosphit, sowie Gemische dieser Phosphite und Aryl/alkylphosphit-Gemische der statistischen Zusammensetzung $(\text{H}_{19}\text{C}_9-\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}_{1,5}\text{P}(\text{OC}_{12,13}\text{H}_{25,27})_{1,5}$ oder $[\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-]_2\text{P}[\text{i}-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}]$, $(\text{H}_{19}\text{C}_9-\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}_{1,5}\text{P}(\text{OC}_{9,11}\text{H}_{19,23})_{1,5}$.
- 10 Die organischen Phosphite können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10, zweckmäßig 0,05 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.
- 15 Epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen
Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann zusätzlich vorzugsweise mindestens einen epoxidierten Fettsäureester enthalten. Es kommen dafür vor allem Ester von Fettsäuren aus natürlichen Quellen (Fettsäureglyceride), wie Sojaöl
- 20 oder Rapsöl, in Frage. Es können aber auch synthetische Produkte zum Einsatz kommen, wie epoxidiertes Butyloleat. Ebenso verwendet werden können epoxidiertes Polybutadien und Polyisopren, gegebenenfalls auch in partiell hydroxylierter Form, oder Glycidylacrylat und
- 25 Glycidylmethacrylat als Homo- bzw. Copolymer. Diese Epoxyverbindungen können auch auf eine Alumosalz-Verbindung aufgebracht sein; siehe hierzu auch DE-A-4 031 818.

Antioxidantien

- 30 Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, Alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-

tert-butyl-4-methylphenol), Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. 5 Di-octadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, Phosphonate und 10 Phosphonite, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, Ester der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, der beta-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure, der beta-(3,5-15 Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylelessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Amide der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, 20 Vitamin E (Tocopherol) und Abkömmlinge.

Die Antioxidantien können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,1 bis 10 Gew.-Teilen und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

25

UV-Absorber und Lichtschutzmittel

Beispiele dafür sind: 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-Hydroxybenzophenone, Ester von gegebenenfalls 30 substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenyl-salicylat, Phenylsalicylat, Acrylate, Nickelverbindungen, Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-

hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4--
octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin,
Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis(2,2,6,6-
tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-
5 tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat.

Treibmittel

Treibmittel sind z. B. organische Azo- und
Hydrazoverbindungen, Tetrazole, Oxazine,
10 Isatosäureanhydrid, sowie Soda und Natriumbicarbonat.
Bevorzugt sind Azodicarbonamid und Natriumbicarbonat sowie
deren Mischungen.

Definitionen und Beispiele für Schlagzähmodifikatoren und
15 Verarbeitungshilfen, Geliermittel, Antistatika, Biocide,
Metalldesaktivatoren, optische Aufheller,
Flammschutzmittel, Antifogging-agents sowie
Kompatibilisatoren sind beschrieben in
"Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser
20 Verlag, 3. Aufl., 1989, sowie 4. Aufl. 2001 und im
"Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E. J. Wilson,
J. Wiley & Sons, 1993, sowie in "Plastics Additives" G.
Pritchard, Chapman & Hall, London, 1st Ed., 1998.
Schlagzähmodifikatoren sind ferner ausführlich beschrieben
25 in "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L.
Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind
Zusammensetzungen, die ein chlorhaltiges Polymer und eine
30 erfindungsgemäße Stabilisatormischung enthalten.

Bei diesen Zusammensetzungen sind die Verbindungen der
allgemeinen Formeln (I) zur Erzielung der Stabilisierung im
chlorhaltigen Polymer zweckmäßig zu 0,01 bis 10,

vorzugsweise zu 0,05 bis 5, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, zu verwenden.

Die Perchlorat-Salze können in einer Menge von
5 beispielsweise 0,001 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, bei denen das Verhältnis
10 von der Verbindung der allgemeinen Formel (I) zum Perchlorat-Salz, bezogen auf das Gewicht, im Bereich von 1.5:1 bis 10:1 liegt.

Beispiele für die zu stabilisierenden chlorhaltigen
15 Polymere sind: Polymere des Vinylchlorides, Vinylidenchlorids, Vinylharze, enthaltend Vinylchlorideinheiten in deren Struktur, wie Copolymere des Vinylchlorids und Vinylester von aliphatischen Säuren, insbesondere Vinylacetat, Copolymere des Vinylchlorids mit
20 Estern der Acryl- und Methacrylsäure und mit Acrylnitril, Copolymere des Vinylchlorids mit Dienverbindungen und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie Copolymere des Vinylchlorids mit Diethylmaleat, Diethylfumarat oder Maleinsäureanhydrid, nachchlorierte
25 Polymere und Copolymere des Vinylchlorids, Copolymere des Vinylchlorids und Vinylidenchlorids mit ungesättigten Aldehyden, Ketonen und anderen, wie Acrolein, Crotonaldehyd, Vinylmethylketon, Vinylmethylether, Vinylisobutylether und ähnliche; Polymere des
30 Vinylidenchlorids und Copolymere desselben mit Vinylchlorid und anderen polymerisierbaren Verbindungen; Polymere des Vinylchloracetates und Dichlordivinylethers; chlorierte Polymere des Vinylacetates, chlorierte polymerische Ester der Acrylsäure und der alpha-substituierten Acrylsäure;

- Polymere von chlorierten Styrolen, zum Beispiel Dichlorstyrol; Chlorkautschuke; chlorierte Polymere des Ethylens; Polymere und nachchlorierte Polymere von Chlorbutadiens und deren Copolymere mit Vinylchlorid, chlorierte Natur- und Synthesekautschuke, sowie Mischungen der genannten Polymere unter sich oder mit anderen polymerisierbaren Verbindungen. Im Rahmen dieser Erfindung sind unter PVC auch Copolymerisate mit polymerisierbaren Verbindungen wie Acrylnitril, Vinylacetat oder ABS zu verstehen, wobei es sich um Suspensions-, Masse- oder Emulsionspolymerisate handeln kann.
- Bevorzugt ist ein PVC-Homopolymer, auch in Kombination mit Polyacrylaten.
- Ferner kommen auch Pfropfpolymerisate von PVC mit EVA, ABS und MBS in Betracht. Bevorzugte Substrate sind auch Mischungen der vorstehend genannten Homo-und Copolymerisate, insbesondere Vinylchlorid-Homopolymerisate, mit anderen thermoplastischen oder/und elastomeren Polymeren, insbesondere Blends mit ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM und Polylactonen, insbesondere aus der Gruppe ABS, NBR, NAR, SAN und EVA. Die verwandten Abkürzungen für die Copolymerisate sind dem Fachmann geläufig und bedeuten folgendes: ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol; SAN: Styrol-Acrylnitril; NBR: Acrylnitril-Butadien; NAR: Acrylnitril-Acrylat; EVA: Ethylen-Vinylacetat. Es kommen insbesondere auch Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate auf Acrylat-Basis (ASA) in Betracht.
- Bevorzugt als Komponente sind in diesem Zusammenhang Polymerzusammensetzungen, die als Komponenten (i) und (ii) eine Mischung aus 25-75 Gew.-% PVC und 75-25 Gew.-% der genannten Copolymerisate enthalten. Von besonderer Bedeutung sind als Komponente Zusammensetzungen, aus (i) 100 Gewichtsteilen PVC, und (ii) 0 -300 Gewichtsteilen ABS

und/oder mit SAN modifiziertes ABS und 0-80 Gewichtsteilen der Copolymeren NBR, NAR und/oder EVA, insbesondere jedoch EVA.

- 5 Weiterhin kommen zur Stabilisierung im Rahmen dieser Erfindung auch insbesondere Recyclate chlorhaltiger Polymere in Frage, wobei es sich hierbei um die oben näher beschriebenen Polymere handelt, welche durch Verarbeitung, Gebrauch oder Lagerung eine Schädigung erfahren haben.
- 10 Besonders bevorzugt ist PVC-Recyclat.

- Die erfindungsgemäß mitverwendbaren Verbindungen sowie die chlorhaltigen Polymeren sind dem Fachmann allgemein bekannt und werden detailliert beschrieben in "Kunststoffadditive",
- 15 R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989; in der DE 197 41 778 und der EP-A 99 105 418.0 vom 17.03.1999, auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 20 Die erfindungsgemäße Stabilisierung eignet sich für chlorhaltige Polymerzusammensetzungen, die nicht weichgemachte resp. weichmacherfreie oder im wesentlichen weichmacherfreie Zusammensetzungen darstellen, als auch für weichgemachte Zusammensetzungen.

- 25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere, in Form von Hart-Rezepturen, für Hohlkörper (Flaschen), Verpackungsfolien (Tiefziehfolien), Blasfolien, Crash pad-Folien (Automobile), Rohre, Schaumstoffe,
- 30 Schwerprofile (Fensterrahmen), Lichtwandprofile, Bauprofile, Folien (auch Luvitherm), PVC-Rohre, Profile, Sidings, Fittings, Bürofolien und Apparatur-Gehäuse (Computer, Haushaltsgeräte).

Bevorzugte andere Zusammensetzungen, in Form von Weich-Rezepturen sind für Drahtummantelungen, Kabelisolierungen, Dekorationsfolien, Dachfolien, Schaumstoffe, Agrarfolien, Schläuche, Dichtungsprofile, Fußböden, KFZ-Teile, Weich-
5 Folien, Spritzgussteile, Bürofolien und Folien für Traglufthallen geeignet.

Beispiele für die Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Plastisole sind Kunstleder, Fußböden, Textilbeschichtungen, Tapeten, Coil-Coatings und
10 Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge, Beispiele für Sinter-PVC-Anwendungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Slush, Slush Mould und Coil-Coatings sowie in E-PVC für Luvitherm-Folien.

15 Zweckmäßig kann die Einarbeitung der Stabilisatoren nach folgenden Methoden erfolgen: als Emulsion oder Dispersion (eine Möglichkeit ist z. B. die Form einer pastösen Mischung, ein Vorteil der erfindungsgemäßen Kombination besteht bei dieser Darreichungsform in der Stabilität der
20 Paste); als Trockenmischung während des Vermischens von Zusatzkomponenten oder Polymermischungen; durch direktes Zugabe in die Verarbeitungsapparatur (z. B. Kalanders, Mischer, Knetter, Extruder und dergleichen) oder als Lösung oder Schmelze bzw. als Flakes oder Pellets in staubfreier
25 Form als One-Pack.

Das erfindungsgemäß stabilisierte PVC, das die Erfindung ebenfalls betrifft, kann auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, wozu man unter Verwendung an sich
30 bekannter Vorrichtungen wie der oben genannten Verarbeitungsapparaturen die erfindungsgemäße Stabilisatormischung und gegebenenfalls weitere Zusätze mit dem PVC vermischt. Hierbei können die Stabilisatoren

einzelnen oder in Mischung zugegeben werden oder auch in Form sogenannter Masterbatches.

Das nach vorliegender Erfindung stabilisierte PVC kann auf
5 bekannte Weisen in die gewünschte Form gebracht werden.
Solche Verfahren sind beispielsweise Mahlen, Kalandrieren,
Extrudieren, Spritzgießen oder Spinnen, ferner Extrusions-
Blasen. Das stabilisierte PVC kann auch zu Schaumstoffen
verarbeitet werden. Gegenstand der Erfindung ist somit auch
10 ein Verfahren zur Stabilisierung chlorhaltiger Polymere
durch Zusatz der erfindungsgemäßen Stabilisatormischung zu
einem chlorhaltigen Polymer, wie auch Gegenstände, die PVC
enthalten, das durch die erfindungsgemäße Stabilisator-
mischung stabilisiert ist.

15 Ein erfindungsgemäß stabilisiertes PVC eignet sich z. B.
besonders für Hohlkörper (Flaschen), Verpackungsfolien
(Tiefziehfolien), Blasfolien, Rohre, Schaumstoffe,
Schwerprofile (Fensterrahmen), Lichtwandprofile,
20 Bauprofile, Folien (auch Luvitherm), PVC-Rohre, Profile,
Sidings, Fittings, Bürofolien und Apparatur-Gehäuse
(Computer, Haushalteräte). Das erfindungsgemäße PVC eignet
sich besonders für Halbhart- und Weich-Rezepturen,
insbesondere in Form von Weichrezepturen für
25 Drahtummantelungen, Kabelisolierungen, Fußböden, Tapeten,
KFZ-Teile, Weich-Folien, Spritzgussteile oder Schläuche,
welche besonders bevorzugt sind. In Form von Halbhart-
Rezepturen eignet sich das erfindungsgemäße PVC besonders
für Dekorationsfolien, Schaumstoffe, Agrarfolien,
30 Schläuche, Dichtungsprofile und Bürofolien.
Beispiele für die Anwendung des erfindungsgemäßen PVC als
Plastisol sind Kunstleder, Fußböden, Textilbeschichtungen,
Tapeten, Coil-Coatings- und Unterbodenschutz für
Kraftfahrzeuge.

Beispiele für Sinter-PVC-Anwendungen des erfindungsgemäß stabilisierten PVC sind Slush, Slush-Mould und Coil-Coatings für Plastisol-, Halbhart- und Weich-Rezepturen. Näheres hierzu siehe "Kunststoffhandbuch PVC", Band 2/2, W. 5 Becker/H. Braun, 2. Aufl., 1985, Carl Hanser Verlag, Seiten 1236 - 1277.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken. Teile- und Prozentangaben beziehen 10 sich, wie auch in der übrigen Beschreibung, auf das Gewicht.

Beispiel 1:

Eine Trockenmischung bestehend aus

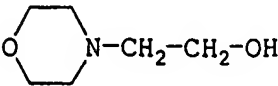
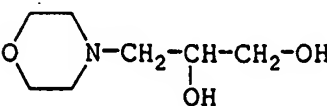
15	100,0 Teile	Evipol ¹⁾ SH 5730 = PVC K-Wert 57
	5,0 Teile	Paraloid ²⁾ BTA III N 2 = MBS- (=Methylmethacrylat-Butadien-Styrol) Modifier
	0,5 Teile	Paraloid ²⁾ K 120 N = Acrylat Verarbeitungshilfe
20	0,5 Teile	Paraloid ²⁾ K 175 = Acrylat Verarbeitungshilfe
	0,3 Teile	Wachs E = Esterwachs (Montan Wachs) (ex BASF)
	1,0 Teile	Loxiol [®] G 16 = Fettsäurepartialester des Glycerins (ex Henkel)
	3,0 Teile	ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl
25	0,6 Teile	30%ige wäßrige Natriumperchlorat-Lösung

und jeweils 0.4 Teile eines in der Tabelle 1 angegebenen Stabilisators wurde auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurde der Yellowness 30 Index (YI) nach ASTM D-1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Geringe YI- Werte bedeuten eine gute Stabilisierung bzw. Anfangsfarbe.

¹⁾ Markenzeichen der Firma EVC

²⁾ Markenzeichen der Firma Rohm & Haas

Tabelle 1

Stabilisator	Formel
1	$N(CH_2-CH_2-OH)_3$
2	$[CH_2-N(CH_2-CH_2-OH)_2]_2$
3	$N(CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3)_3$
4	$[CH_2-N(CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3)_2]_2$
5	$^nC_4H_9-N(CH_2-CH_2-OH)_2$
6	$(^nC_4H_9)_2N-CH_2-CH_2-OH$
7	$^nC_4H_9-O-CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_2-N(CH_2-CH_2-OH)_2$
8	$(HO-CH_2)_3C-N(CH_2-CH_2-OH)_2$
9	$Oleyl-N(CH_2-CH_2-OH)_2$
10	$^nC_{18}H_{37}-N(CH_2-CH_2-OH)_2$
11	
12	

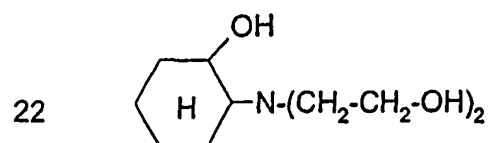
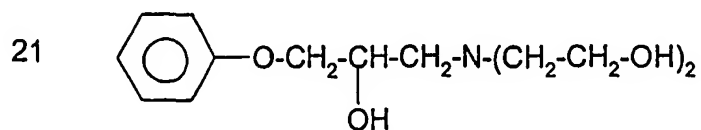
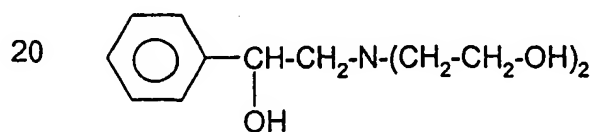
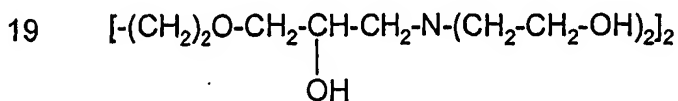
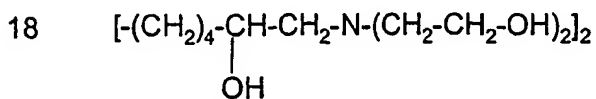
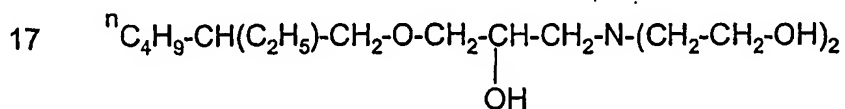
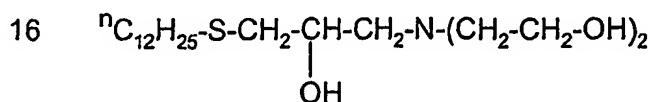
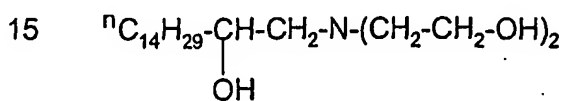
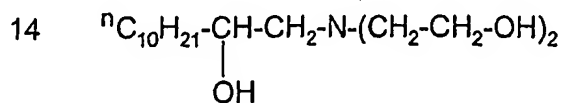
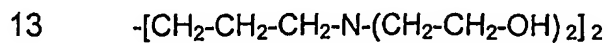


Tabelle 2.

Stabilisator	YI-Wert des Walzfelles
ohne Stabilisator	40,17
1	9,49
2	25,14
3	14,15
4	14,46
5	12,96
6	12,80
7	12,96
8	16,41
9	10,94
10	11,02
11	13,79
12	14,29
13	13,92

Es zeigt sich, daß die Verwendung von Alkanolaminen in
 5 Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung zu
 einer deutlichen Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers
 führt.

Beispiel 2:

10

Eine Trockenmischung bestehend aus

100,0 Teile Solvic 168 PE = PVC K-Wert 68

- 2,0 Teile Calciumhydroxid
 0,33 Teile 30%ige wäßrige Natriumperchlorat-Lösung
 0,1 Teile Calciumstearat
 0,4 Teile Loxiol® G 71 S = Pentaerythrit-Adipat,
 5 Ölsäure [2 : 1 : 6] auf Mol-Basis

und jeweils x Teile eines in der Tabelle 1 angegebenen Stabilisators wurden auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurde der Yellowness
 10 Index (YI) nach ASTM D-1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Geringe YI- Werte bedeuten eine gute Stabilisierung bzw. Anfangsfarbe.

Tabelle 3

Stabilisator	X Teile	YI-Wert des Walzfells
Ohne Stabilisator		45,91
1	0,2	28,88
3	0,2	27,16
5	0,22	31,15
7	0,31	31,09

15

Es zeigt sich, daß die Verwendung von Alkanolaminen in Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung zu einer deutlichen Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers
 20 führt.

Beispiel 3: Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung M 1 bestehend aus

5

100,0 Teile	Evipol ¹⁾ SH 5730 = PVC K-Wert 57
5,0 Teile	Paraloid ²⁾ BTA III N 2 = MBS- (=Methylmethacrylat-Butadien-Styrol) Modifier
0,5 Teile	Paraloid ²⁾ K 120 N = Acrylat
10	Verarbeitungshilfe
0,5 Teile	Paraloid ²⁾ K 175 = Acrylat Verarbeitungshilfe
0,3 Teile	Wachs E = Esterwachs (Montan Wachs) (ex BASF)
1,0 Teile	Loxiol [®] G 16 = Fettsäurepartialester des Glycerins (ex Henkel)
15	3,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl

und die in Tabelle 1 angegebenen Stabilisatoren wurde auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden Testfolienstreifen von 0,3 mm

20 Dicke entnommen. Die Folienproben wurden in einem Ofen (=Mathis-Thermo-Takter) bei 190°C thermisch belastet. Im zeitlichen Abstand von 3 Minuten wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTM D-1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle 4 zu entnehmen. Geringe YI- Werte

25 bedeuten eine gute Stabilisierung.

Tabelle 4

Min.	M 1 + 0,6 Tle NAP 30 ⁴⁾ YI-Wert	M 1 + 0,6 Tle NAP 30 ⁴⁾ + 0,4 Tle Stab. 1	M 1 + 0,6 Tle NAP 30 ⁴⁾ + 0,4 Tle Stab. 1 +0,75 Tle CH 300 ³⁾
0	58,12	9,03	5,57
3	Abbruch	12,68	7,28
6		15,62	9,16
9		21,72	12,22
12		33,24	18,55
15		51,93	29,97
18		Abbruch	51,35

³⁾Mark CH 300 = gemischtes Aryl/Alkyl-phosphit (ex Crompton)

⁴⁾NAP 30 = 30%ige wäßrige Natriumperchlorat-Lösung

5

Es zeigt sich, daß die Verwendung von Alkanolaminen in Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung zu einer deutlichen Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers führt, wobei die Stabilisierung durch Zugabe von

10 Aryl/Alkyl-phosphit noch weiter gesteigert werden kann.

Beispiel 4: Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung bestehend aus

15

100,0 Teile Evipol¹⁾ SH 7020 = PVC K-Wert 70

20,0 Teile Dioctylphtalat

3,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl

x Teile Stabilisator 1 oder 3

20 y Teile 30%ige Natriumperchlorat-Lösung in Butyldiglykol

wurde auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden Testfolienstreifen von 0,3 mm Dicke entnommen. Die Folienproben wurden in einem Ofen
 5 (=Mathis-Thermo-Takter) bei 190°C thermisch belastet. Im zeitlichen Abstand von 5 Minuten wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTM D-1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind den folgenden Tabelle 5A und 5B zu entnehmen. Geringe YI- Werte bedeuten eine gute Stabilisierung.

10

Tabelle 5A

Min	Stabilisator 1 0.7 Teile YI-Wert	NaClO ₄ -Lsg. 0.7 Teile YI-Wert	Stab. 1 = 0.5 Teile NaClO ₄ -Lsg. = 0.2 Teile YI-Wert
0	18,83	8,96	6,03
5	24,23	9,02	6,58
10	41,72	24,19	10,08
15	Abbruch	45,54	20,44

Tabelle 5B

Min	Stab. 3 = 0.6 Teile YI-Wert	Stab. 3 = 0.6 Teile NaClO ₄ -Lsg. = 0.2 Teile YI-Wert
0	25,72	5,71
5	32,13	6,43
10	55,20	8,65
15		16,32

15

Es zeigt sich, daß erst die synergistische Kombination von a) des Alkanolamins 1 bzw. 3 und b) der Natriumperchlorat-Formulierung zu einer sehr guten Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers führt.

5

Beispiel 5: Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung bestehend aus

- | | | |
|----|-------------|--|
| 10 | 100,0 Teile | Evipol ¹⁾ SH 7020 = PVC K-Wert 70 |
| | 44,0 Teile | Dioctylphthalat |
| | 6,0 Teile | ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl |
| | 0,26 Teile | Stabilisator 3 (Tabelle 6A), Stabilisator 9 (Tabelle 6B) |
| 15 | 0,04 Teile | Natriumperchlorat x 1 H ₂ O |
| | 0,3 Teile | Loxiol [®] G 71 S = Pentaerythrit-Adipat-Complexester-Gleitmittel |
| | 0,2 Teile | Calciumstearat |
- 20 und jeweils 0,6 Teile eines Phosphits wie in den Tabellen 6A und 6B angegeben wurde auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden Testfolienstreifen von 0,5 mm Dicke entnommen. Die Folienproben wurden in einem Ofen (= Mathis-Thermo-Takter)
- 25 bei 190°C thermisch belastet. Im zeitlichen Abstand von 3 Minuten wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTM D-1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind den folgenden Tabelle 6A und 6B zu entnehmen.

30

Tabelle 6A
Stabilisator 3

Min	Ohne Phosphit	CH 300 ³⁾	CH 302 ⁵⁾	CD 37-0038 ⁶⁾	CH 304 ⁷⁾
	YI-Wert	YI-Wert	YI-Wert	YI-Wert	YI-Wert
0	10,26	6,79	7,05	6,19	6,37
3	11,00	7,13	7,65	7,17	6,71
6	14,31	7,98	8,55	8,07	7,56
9	20,65	9,27	10,02	9,58	8,48
12	23,13	10,41	12,00	11,26	9,79
15	28,18	12,58	14,33	21,87	12,09
18	37,32	17,04	18,84	28,28	24,37
21	41,42	24,65	25,04	33,29	30,66
24		30,85	31,79	39,44	36,46
27		36,40	36,37		41,41
30		41,68	40,81		

³⁾ Mark CH 300 = gemischtes Aryl/Alkyl-phosphit (ex Crompton)

⁵⁾ Mark CH 302 = gemischtes Alkyl-nonylphenylphosphit (ex Crompton)

5 ⁶⁾ CD 37-0038 = Propylenglycol-Bis(didecylphosphit) (ex Crompton)

⁷⁾ Mark CH 304 = Tris-isodecyl-phosphit (ex Crompton)

Tabelle 6B
Stabilisator 9

Min	Ohne Phosphit YI-Wert	CH 302 ⁵⁾ YI-Wert
0	10,10	8,48
3	10,13	8,98
6	10,22	8,91
9	10,60	8,81
12	12,33	9,28
15	16,36	10,03
18	19,16	10,94
21	24,75	12,13
24	30,42	14,53
27	36,77	18,89
30	43,05	26,16

⁵⁾Mark CH 302 = gemischtes Alkyl-nonylphenylphosphit (ex Crompton)

- 5 Es zeigt sich, dass die Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers durch Verwendung von Alkanolaminen in Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung durch Zugabe von Phosphiten noch weiter gesteigert werden kann.

10

15

Beispiel 6: Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung bestehend aus

- 5 100,0 Teile Vinnolit H 2264 = PVC K-Wert 64 ex Vinnolit
 4,0 Teile Kronos 2220 = Titandioxid ex Kronos
 6,0 Teile Omyalite 95 T = Kreide ex Omya
 1,0 Teile Paraloid²⁾ K 125 = Acrylcopolymer
 0,4 Teile Loxiol[®] G 60 = Distearylphthalat
10 0,2 Teile Loxiol[®] G 21 = Hydroxystearinsäure
 0,6 Teile Marklube 367 = Paraffinwachs ex Crompton
 2,0 Teile Alkamizer II = Hydrotalcit ex Kyowa
 0,9 Teile Stabilisator 1 (gem. Tab. 1)
 0,1 Teile Natriumperchlorat
- 15 und jeweils 0,4 Teile eines Polyols (wie Penta
 /Dipentaerythrit oder THEIC) und/oder
 0,6 Teile CH 300³⁾ wurden auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten
 bei 180 °C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden
20 Testfolienstreifen von 0,4 mm Dicke entnommen. Die
 Folienproben wurden in einem Ofen (= Mathis-Thermo-Takter)
 bei 190 °C belastet. Im zeitlichen Abstand von 3 Minuten
 wurden die Yellowness Indices (YI) nach ASTD 1925-70
 bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

25

30

35

Tabelle 7

Min	Beispiel 6 ohne Stab. 1 YI-Wert	Beispiel 6 YI-Wert	Beispiel 6 + Penta- erythrit YI-Wert	Beispiel 6 + Dipenta- erythrit YI-Wert	Beispiel 6 + THEIC ⁸⁾ YI-Wert	Beispiel 6 + CH 300 ³⁾ YI-Wert	Beispiel 6 + THEIC ⁸⁾ + CH 300 ³⁾ YI-Wert	Beispiel 6 + Penta- erythrit + CH 300 ³⁾ YI-Wert
0	20,16	9,36	8,63	8,89	8,11	6,48	6,41	6,22
3	20,59	9,23	8,80	9,02	8,56	6,55	6,45	6,34
6	24,69	9,57	9,03	9,37	8,45	6,66	6,53	6,41
9	30,83	11,05	9,49	10,57	8,84	7,38	6,79	6,56
12		16,31	12,23	14,47	10,28	8,97	7,88	7,64
15		24,63	17,25	21,37	14,22	11,42	9,51	9,43
18		31,60	23,49	28,24	18,59	16,04	12,48	12,56
21		36,46	29,65	32,69	23,74	21,78	16,25	16,77
24		38,99	32,81	36,87	27,76	30,50	22,26	22,85
27		40,58	35,24	39,12	31,24	36,33	28,03	28,87
30		41,61	37,17	40,36	33,18	39,40	32,50	32,20

⁸⁾ Trishydroxyethylisocyanurat

- 5 Es zeigt sich, dass die Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers durch Verwendung von Alkanolaminen in Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung durch Zugabe von Phosphiten oder Polyolen oder deren Kombinationen noch weiter gesteigert werden kann.

Beispiel 7: PVC-Preßplatte

Eine Trockenmischung bestehend aus

- | | | |
|----|--|---|
| 5 | 100,0 Teile | Evipol ¹⁾ SH 7020 = PVC K-Wert 70 |
| | 47,0 Teile | Diocetylphthalat |
| | 3,0 Teile | ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl |
| | 0,3 Teile | Loxiol [®] G 71 S = Pentaerythrit-Adipat
Complexester-Gleitmittel |
| 10 | 0,1 Teile | Calciumstearat |
| | 0,5 Teile | 30%ige Natriumperchlorat-Lösung in
Butyldiglykol (außer bei 1*) |
| | und je 1,0 Teile eines Stabilisators aus Tabelle 1 | |

15 wurde auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180 °C gewalzt.
Vom gebildeten Walzfell wurde eine Preßplatte bei 180 °C in
einer vorgeheizten Etagen-Plattenpresse verpreßt. Stärke
der Preßplatte 2 mm, Preßdauer 2 Minuten.

20 Von dieser Preßplatte wurde der Yellowness Index (YI) nach
ASTM D 1925 70 und die Transparenz in % nach ASTM
D 2805-80 gemessen. Die Ergebnisse sind der Tabelle 8 zu
entnehmen.

25 Geringe YI-Werte bedeuten eine gute Stabilisierung bzw.
Anfangsfarbe. Hohe Prozentzahlen bedeuten eine gute
Transparenz.

Tabelle 8

Stabilisator	1*	1	14	15	16	17	18	19
YI-Wert	70,3	28,0	15,5	15,2	12,8	15,4	29,57	26,21
Transparenz	80,3	73,2	97,2	97,5	97,5	98,1	86,80	84,28

*Stabilisator 1 in Abwesenheit von 0,5 Tle 30%ige Natriumperchlorat-Lsg.

5

Stabilisator	-	3	13	20	21	22
YI-Wert	58,4	16,59	25,42	14,2	14,6	13,4
Transparenz	90,1	93,80	86,80	98,6	98,7	98,6

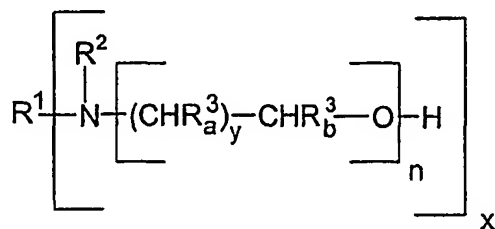
Es zeigt sich, daß die Verwendung von Alkanolaminen in Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung zu einer deutlichen Stabilisierung des chlorhaltigen Polymers führt.

10

5

Patentansprüche

1. Stabilisatormischung zur Stabilisierung von
chlorhaltigen Polymeren, umfassend mindestens
10 a) ein Perchlorat-Salz und
b) ein Alkanolamin der Formel (I)



worin bedeuten

15

$x = 1, 2$ oder 3 ;

$y = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 ;

$n = 1 - 10$;

20

$R^1, R^2 =$ unabhängig voneinander H , C_1-C_{22} -Alkyl, $-[(CHR_a^3)_y - CHR_b^3 - O]_n - H$, $-[(CHR_a^3)_y - CHR_b^3 - O]_n - CO - R^4$, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_2-C_{18} -Acyl, C_4-C_8 -Cycloalkyl, welches in β -Stellung OH-substituiert sein kann, C_6-C_{10} -Aryl, C_7-C_{10} -Alkaryl oder C_7-C_{10} -Aralkyl, oder wenn $x = 1$, können R^1 und R^2 zusätzlich zusammen mit dem N einen geschlossenen 4-10 gliedrigen Ring aus Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 2 Heteroatomen bilden, oder wenn $x = 2$, kann R^1 zusätzlich für C_2-C_{18} -Alkylen stehen, das an beiden β -Kohlenstoff-atomen mit OH substituiert und/oder durch 1 oder mehrere O-Atome und/oder 1 oder mehrere NR^2 -Gruppen unterbrochen sein kann, oder für dihydroxysubstituiertes Tetrahydro-dicyclopentadienyl, dihydroxysubstituiertes Ethyl-cyclohexanylen, dihydroxysubstituiertes 4,4'-

30

- (Bisphenol-A-dipropylether) ylen, Isophoronylen, Dimethylcyclohexanylen, Dicyclohexylmethanylen oder 3,3'-Dimethyldicyclohexyl-methanylen stehen, und wenn $x = 3$, kann R^1 zusätzlich für trihydroxysubstituiertes (Tri-N-propylisocyanurat)triyl stehen;
- 5 R^3_a, R^3_b = unabhängig voneinander C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_6 - C_{10} -Aryl, H oder CH_2-X-R^5 , wobei $X = O, S, -O-CO-$ oder $-CO-O-$;
- R^4 = C_1 - C_{18} -Alkyl/Alkenyl oder Phenyl; und
- 10 R^5 = H, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl oder C_6 - C_{10} -Aryl.
2. Stabilisatormischung zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren, umfassend mindestens
 - a) ein Perchlorat-Salz und
 - 15 b) ein Umsetzungsprodukt aus einem mono- oder polyfunktionellen Epoxid und Ammoniak oder einem mono- oder polyfunktionellen Dialkyl(Aryl)- oder Monoalkyl(Aryl)amin.
 - 20 3. Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das polyfunktionelle Epoxid Dicyclopentadien-diepoxyd, Vinyl-cyclohexen-diepoxyd, Bisphenol-A-diglycidylether oder Trisglycidylisocyanurat und das Dialkylamin Diethanolamin oder Diisopropanolamin und das

25 Monoalkylamin Monoethanolamin oder Monoisopropanolamin darstellt.
 4. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in der Verbindung mit der allgemeinen Formel (I)

30 R^3_a und R^3_b unabhängig voneinander H oder CH_3 sind und $y = 1$ ist.
 5. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei in der Verbindung mit der allgemeinen Formel (I)

35 $R^1 = R^2 = CH_2-CH(R^3_b)-OH$ ist.
 6. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

- Tris(2-hydroxy-1-propyl)amin, Tris(2-hydroxyethyl)amin, Bis(2-hydroxyethyl)-2-hydroxy-1-propyl)amin oder Alkyl/Alkenyl-bis(2-hydroxyethyl)amin, Alkyl/Alkenyl(2-hydroxy-1-propyl)amin, N-(2-Hydroxyhexadecyl)diethanolamin, N-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyl)diethanolamin, N-(2-hydroxy-3-decyloxy-propyl)diethanolamin oder Gemische hiervor sind.
- 5
- 10 7. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Perchlorat-Salz eine Verbindung der Formel $M(\text{ClO}_4)_n$ ist, wobei M für Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce oder ein Hydrotalcitschichtgitterkation steht; n ist
- 15 entsprechend der Wertigkeit von M 1, 2 oder 3 oder bei Vorliegen eines Hydrotalcitschichtgitterkations $0 < n \leq 1$.
- 20 8. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei in dem Perchlorat-Salz $M = \text{Na}$ oder K und $n = 1$ ist.
- 25 9. Stabilisatormischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, zusätzlich ein Enamin, ein Indol oder einen Harnstoff enthaltend.
- 30 10. Stabilisatormischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, zusätzlich einen entwässerten Hydrotalcit oder einen Zeolith enthaltend.
- 35 11. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, der zusätzlich gegebenenfalls Metallseifen enthält und/oder gegebenenfalls einen weiteren Stoff aus der Gruppe der Polyole und Disaccharidalkohole, Glycidylverbindungen, Hydrotalcite, Alkali-/Erdalkalialumosilikate, Alkali-/Erdalkalihydroxide/oxide oder -(hydrogen)carbonate oder -carboxylate, Füllstoffe/Pigmente, Weichmacher,

Antioxidantien, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Gleitmittel und epoxidierte Fettsäureester enthält.

12. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis
5 11, wobei zusätzlich ein Phosphit enthalten ist
und/oder mögliche Reaktionsprodukte von Phosphit mit
der Komponente a) und/oder b).
13. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis
10 12, wobei das zusätzliche Phosphit
Distearyl-pentaerythrit-diphosphit, Triphenylphosphit,
Tris-nonylphenylphosphit, Phenyl-didecylphosphit,
Poly(dipropylenglykol)phenyl-phosphit, Tetraphenyl-
15 dipropylenglykol-diphosphit, Tetra-isodecyl-
dipropylenglykol-diphosphit, Tris-
dipropylenglykolphosphit, Decyldiphenylphosphit,
Trioctylphosphit, Trilaurylphosphit oder
(Nonylphenyl_{1,5}-C₁₂/C₁₃-alkyl)_{1,5}-phosphit ist.
- 20 14. Zusammensetzung, enthaltend ein chlorhaltiges Polymer
und
eine Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1
bis 13.
- 25 15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch
gekennzeichnet, daß bezogen auf 100 Gew.-Teile
chlorhaltiges Polymer, 0,01-10 Gew.-Teile der
Verbindung der allgemeinen Formel (I) und 0,001-5
Gew.-Teile des Perchlorat-Salzes und gegebenenfalls
30 0,05-5 Gew.-Teile eines Phosphits enthalten sind.
16. Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen
Polymeren durch Zusatz einer Stabilisatormischung nach
einem der Ansprüche 1 bis 13 zu einem chlorhaltigen
35 Polymer.

17. Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das chlorhaltige Polymer Weich-PVC darstellt.
- 5 18. Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Weich-PVC zur Herstellung von Fußböden, KFZ-Teilen, Weich-Folien, Schläuchen, Spritzgußteilen oder Drahtummantelung dient.
- 10 19. Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das chlorhaltige Polymer Hart-PVC darstellt.
- 15 20. Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das chlorhaltige Polymer zur Herstellung von Folien (auch Luvitherm), PVC-Rohren oder Profilen dient.
- 20 21. Gebrauchsgegenstände, enthaltend PVC, welches durch eine Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 stabilisiert ist.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/048249 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 5/17, 3/16, C08L 27/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14290

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Dezember 2001 (05.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 61 935.5 13. Dezember 2000 (13.12.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH [DE/DE]; Chemiestrasse 22, 68623 Lampertheim (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIEDRICH, Hans-Helmut [DE/DE]; Am Rauhenstein 8, 64686 Lautertal-Gadernheim (DE). KUHN, Karl-Josef [DE/DE]; Nibelungenstrasse 774, 64686 Lautertal-Gadernheim (DE). WEHNER, Wolfgang [DE/DE]; Wetzbach 34, 64673 Zwingenberg (DE). HOPFMANN, Thomas [DE/DE]; Goethestrasse 5, 64653 Lorsch (DE).

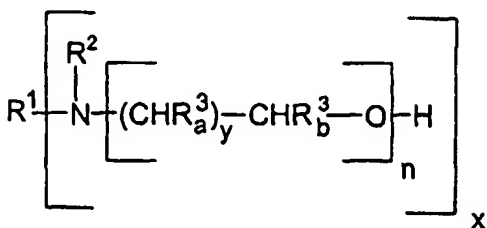
(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 29. August 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwalt: WIBBELMANN, Jobst; Wuesthoff & Wuesthoff, Schweigerstrasse 2, 81541 München (DE).

(54) Title: STABILIZER SYSTEM FOR STABILIZING POLYMERS THAT CONTAIN HALOGEN

(54) Bezeichnung: STABILISATORSYSTEM ZUR STABILISIERUNG HALOGENHALTIGER POLYMERE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to stabilizer mixtures which are suited for stabilizing polymers that contain halogen, particularly PVC, whereby said mixtures contain: a) a perchlorate salt, and; b) an alkanolamine of formula (I) or a reaction product consisting of a monofunctional or polyfunctional epoxide and ammonia or of a monofunctional or polyfunctional dialkyl (aryl)amine or monoalkyl (aryl)amine.

(57) Zusammenfassung: Es werden Stabilisatormischungen beschrieben, enthaltend mindestens: a) ein Perchlorat-Salz und b) ein Alkanolamin der Formel (I) oder ein Umsetzungsprodukt aus einem mono- oder polyfunktionellen Epoxid und Ammoniak oder einem mono- oder polyfunktionellen Dialkyl (Aryl)- oder Monoalkyl (Aryl)amin, die sich zum Stabilisieren von halogenhaltigen Polymeren, insbesondere PVC, eignen.

WO 02/048249 A3

Internal Application No

PCT/EP 01/14290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/17 C08K3/16 C08L27/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 657 183 A (STRETANSKI JOSEPH ANTHONY) 18 April 1972 (1972-04-18) claims 1,2 ---	1,4,7, 11, 14-16,21
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 345 (C-1077), 30 June 1993 (1993-06-30) & JP 05 043838 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 23 February 1993 (1993-02-23) abstract ---	1,4,7, 11, 14-16,21
Y	US 4 189 550 A (BINDER VOLKER ET AL) 19 February 1980 (1980-02-19) claims 1,23 ---	1,4,7, 11, 14-16,21

	-/--	

X Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2002

Date of mailing of the international search report

31/05/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/14290

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 29 14 312 B (BORG WARNER CORP) 11 September 1980 (1980-09-11) claims 1,9 ---	1-21
A	US 3 288 744 A (HOLUB FRED F ET AL) 29 November 1966 (1966-11-29) claims 1,3 ---	1-21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198609 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1986-058392 XP002198581 & JP 61 009451 A (NISSON FERO YUKI KK), 17 January 1986 (1986-01-17) abstract ---	1-21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198414 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1984-084501 XP002198582 & JP 59 033338 A (KOHJIN CO LTD), 23 February 1984 (1984-02-23) abstract ---	1-21
A	US 2 874 138 A (JACKSON DONALD R) 17 February 1959 (1959-02-17) claims 1,3 example 1 ---	1-21
A	FR 1 173 940 A (DEGUSSA) 4 March 1959 (1959-03-04) claims 1-4 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/14290

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3657183	A	18-04-1972	NONE	
JP 05043838	A	23-02-1993	NONE	
US 4189550	A	19-02-1980	DE 2504054 A1	05-08-1976
			CA 1053396 A1	24-04-1979
			FR 2299364 A1	27-08-1976
			GB 1529262 A	18-10-1978
			IT 1061214 B	28-02-1983
			JP 1253998 C	12-03-1985
			JP 51132243 A	17-11-1976
			JP 59030735 B	28-07-1984
			NL 7600907 A	03-08-1976
			US 4070531 A	24-01-1978
DE 2914312	B	11-09-1980	DE 2914312 B1	11-09-1980
US 3288744	A	29-11-1966	BE 658977 A	17-05-1965
			DE 1544960 A1	21-08-1969
			FR 1423163 A	23-03-1966
			GB 1062531 A	
JP 61009451	A	17-01-1986	JP 1813330 C	27-12-1993
			JP 5017937 B	10-03-1993
JP 59033338	A	23-02-1984	NONE	
US 2874138	A	17-02-1959	NONE	
FR 1173940	A	04-03-1959	NONE	

PCT/EP 01/14290

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DE 29 14 312 B (BORG WARNER CORP) 11. September 1980 (1980-09-11) Ansprüche 1,9 ----	1-21
A	US 3 288 744 A (HOLUB FRED F ET AL) 29. November 1966 (1966-11-29) Ansprüche 1,3 ----	1-21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198609 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1986-058392 XP002198581 & JP 61 009451 A (NISSON FERO YUKI KK), 17. Januar 1986 (1986-01-17) Zusammenfassung ----	1-21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198414 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1984-084501 XP002198582 & JP 59 033338 A (KOHJIN CO LTD), 23. Februar 1984 (1984-02-23) Zusammenfassung ----	1-21
A	US 2 874 138 A (JACKSON DONALD R) 17. Februar 1959 (1959-02-17) Ansprüche 1,3 Beispiel 1 ----	1-21
A	FR 1 173 940 A (DEGUSSA) 4. März 1959 (1959-03-04) Ansprüche 1-4 -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14290

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3657183	A	18-04-1972	KEINE		
JP 05043838	A	23-02-1993	KEINE		
US 4189550	A	19-02-1980	DE	2504054 A1	05-08-1976
			CA	1053396 A1	24-04-1979
			FR	2299364 A1	27-08-1976
			GB	1529262 A	18-10-1978
			IT	1061214 B	28-02-1983
			JP	1253998 C	12-03-1985
			JP	51132243 A	17-11-1976
			JP	59030735 B	28-07-1984
			NL	7600907 A	03-08-1976
			US	4070531 A	24-01-1978
DE 2914312	B	11-09-1980	DE	2914312 B1	11-09-1980
US 3288744	A	29-11-1966	BE	658977 A	17-05-1965
			DE	1544960 A1	21-08-1969
			FR	1423163 A	23-03-1966
			GB	1062531 A	
JP 61009451	A	17-01-1986	JP	1813330 C	27-12-1993
			JP	5017937 B	10-03-1993
JP 59033338	A	23-02-1984	KEINE		
US 2874138	A	17-02-1959	KEINE		
FR 1173940	A	04-03-1959	KEINE		